

Вісник НТУ „ХПІ”. – 2008. – № 16. – С. 26 – 30. **6.** Жук Н.П. Курс коррозии и защиты металлов / Н. П. Жук. – М. : Metallurgy, 1968. – 406 с. **7.** Вишневська Ю. П., Нижник Т. Ю., Ткаленко Д. А., Астрелін І. М. // Доп. Академії наук України. – 2008. – № 8. – С. 121 – 125. **8.** Гарновский А. Д. Жестко-мягкие взаимодействия в координационной химии / А. Д. Гарновский, А. П. Садименко, О. А. Осипов, Г. В. Цинцадзе. – Ростов на Дону : Рост, 1986. – 272 с. **9.** Кузнецов Ю. И., Подгорнова Л. П. // Коррозия и защита от коррозии. – 1989. – № 15. – С.132 – 184.

Поступила в редколлегию 15.04.09

УДК 541.138

Ю.П. ВИШНЕВСКАЯ, Д.А. ТКАЛЕНКО, докт. хим. наук,
М.В. БЫК, канд. хим. наук, **О.В. САПКИН**, НТУУ “КПИ”

ВЛИЯНИЕ ГАЛОГЕНИДНЫХ ИОНОВ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ЖЕЛЕЗА В КИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Запропонована і проаналізована нова модель, що пояснює інгібіторний вплив іонів йодиду та броміду на корозію заліза та міді в кислих розчинах електролітів. Показано, що вплив вказаних іонів підвищується у міру збільшення їх концентрації в електроліті. Використано уявлення про утворення на поверхні металів неорганічних комплексних сполук, що вміщують атоми кисню, галогену та металу, що піддається корозії.

New model explaining inhibitive influence of bromide and iodide ions on iron corrosion in acid electrolyte solutions was offered and analyzed. It is shown that the indicated ions reduce corrosion rate due to forming of polymeric complex compounds on metal surface. A supposition is used about the formation on the metals surface of inorganic complex compounds, which contain the atoms of oxygen, halogen and corroding metal.

Вступление. В отношении такой хорошо исследованной системы, как железо-водный раствор, имеется ряд вопросов, которые нельзя считать окончательно выясненными. Это было продемонстрировано, например, в нашей недавней работе, в которой показано, что поверхность железа в кислых растворах в действительности находится в частично запассивированном состоянии. Только недавно было показано, что так называемое химическое раство-

рение железа имеет электрохимическую природу. До настоящего времени остается еще не раскрытым, по нашему мнению, механизм влияния галогенидов на электрохимическое и коррозионное поведение железа. Хотя уже давно установлено, что введение в растворы серной кислоты даже относительно небольших количеств йодид- и бромид-ионов приводит к значительному снижению анодных токов и торможению коррозионных процессов, в понимании этого явления электрохимии продвинулись недалеко. Наиболее распространенными являются представления о том, что тормозящее влияние галогенидных ионов связано с вытеснением этими ионами адсорбированных гидроксидных ионов, катализирующих анодное растворение металлов. Такое вытеснение связывают с некоей специфической адсорбцией галогенидных ионов, природа которой не раскрывается. В настоящей работе делается попытка дать альтернативное объяснение ингибирующего действия галогенид-ионов на анодное и коррозионное растворение железа в кислых растворах.

Методика проведения работы. Экспериментальная часть работы состояла в снятии анодных поляризационных кривых на железных электродах (сталь кп08), погруженных в 0,5 М растворы серной кислоты с различным содержанием хлорид-, бромид- и йодид-ионов. Анодно-катодные поляризационные кривые снимали на потенциостате ПИ-50.1 со скоростью сканирования потенциала 1 мВ/с при температуре 20 °С. Перед экспериментами электроды зачищали мелкой наждачной бумагой и «венской известью». Электродные потенциалы измеряли относительно хлорсеребряного электрода сравнения. В работе они представлены относительно стандартного водородного электрода. Потенциодинамические поляризационные кривые снимали при изменении потенциала от стационарного значения (примерно –0,2 В) сначала в анодном направлении до 0,25 В, а затем без перерыва в катодном направлении от 0,25 В до –0,55 В.

Результаты и их обсуждение. На анодной кривой, обычно получаемой в чистом 0,5 М растворе H_2SO_4 , можно выделить область активного растворения и область предельного тока. Наблюдаемый предельный ток обусловлен замедленной доставкой к поверхности электрода анионов SO_4^{2-} и HSO_4^- . В области активного растворения имеет место обратимая ионизация железа с образованием ионов двухвалентного железа. На обратной кривой в области активного растворения регистрируются анодные токи, превышающие токи на

кривой, снятой в прямом направлении. Это послужило основанием для заключения о том, что при достаточно сильной анодной поляризации пассивирующий слой удаляется и на обратной кривой процесс ионизации проходит на относительно чистой поверхности.

После введения в 0,5 М раствор H_2SO_4 относительно небольших количеств NaCl наклон начального участка поляризационной кривой резко увеличивается (его значение повышается от 30 до 60 мВ/декаду). Еще более выраженное влияние на анодное поведение железа оказывает введение в электролит KBr и KI . Начальные участки анодных кривых в присутствии KBr и KI имеют еще больший наклон (в случае KI он достигает значений порядка 200 мВ и более). Как и в случае с NaCl , при положительных значениях потенциала устанавливается одинаковое для всех случаев предельное значение анодного тока. Последнее можно объяснить относительно просто, если учесть, что величина предельного тока определяется скоростью доставки к поверхности электрода анионов (введение в 0,5 М раствор серной кислоты сотых долей моля галогенидов изменяет суммарное содержание анионов незначительно). Затруднения возникают при объяснении характера изменения кинетики процесса в области «активного растворения». Если допустить, что ингибирование связано с электростатической адсорбцией, следовало ожидать обратной зависимости степени влияния анионов. Действительно, анионы Cl^- имеют более высокую плотность отрицательного заряда, поэтому именно они должны были бы лучше адсорбироваться и оказывать большее влияние на кинетику анодного процесса. Для пояснения тормозящего влияния анионов была рассмотрена возможность образования на поверхности железа слоев из их йодидов или гидроксидов. Оказалось, однако, что среди последних отсутствуют соединения с низкой растворимостью в кислых средах. Поэтому в дальнейшем рассмотрена версия, согласно которой существенное влияние йодид-ионов на процессы ионизации металлов обусловлено образованием барьерных слоев, имеющих более сложное строение, например, слоев из соединений, содержащих кроме атомов металла одновременно гидроксидные (оксидные) ионы и ионы йодида. Известно, что после смешения порошкообразного оксида магния с водными растворами соляной кислоты или хлорида магния полученная смесь относительно быстро затвердевает, превращаясь в так называемый «цемент Сореля». Такое явление обусловлено образованием в этой смеси неорганических координационных полимеров. Сочетание ковалентных ($-\text{Mg}-\text{O}-$) и мостиковых полимерных цепей обеспечивает высокую

прочность магнезиального цемента. В рамках теории химического строения комплексных соединений образование жесткой и прочной связи между хлоридными и оксидными ионами и катионами магния, алюминия, бериллия объясняется тем, что хлорид-ионы являются жестким основанием, а катионы указанных металлов – жесткими кислотами. Именно такое сочетание кислотно-основных свойств компонентов среды в соответствии с принципом Пирсона (теория мягких и жестких кислот и оснований – МЖКО) способствует получению прочного и устойчивого продукта. В соответствии с указанным принципом Пирсона следует ожидать, что прочные и устойчивые продукты должны образовываться в системе, состоящей из мягкого основания и мягкой кислоты. Ионы йода относятся к группе весьма слабых оснований, а ионы двухвалентного железа (продукты коррозии) – к группе слабых кислот. Поэтому в смеси, содержащей эти ионы, между ними также должна устанавливаться прочная связь. Как уже отмечалось, на поверхности железного электрода даже в так называемой области «активного растворения» присутствует пассивирующая оксидная пленка. Анионы йода и брома также находятся вблизи поверхности металла в достаточном количестве: при введении в раствор этих сильно поляризующихся анионов их большая часть выталкивается на границу раздела. Таким образом, на поверхности железного электрода могут достигаться благоприятные условия для взаимодействия йодид-ионов с оксидами железа и образования полимерных структур, подобных цементу Сореля. Бромидные ионы являются менее мягкими основаниями по сравнению с йодидными ионами, поэтому их взаимодействие с мягкими кислотами (катионами железа) слабее. Этим объясняется тот экспериментальный факт, что введение бромидных ионов оказывает меньшее ингибирующее влияние по сравнению с йодидными ионами.

На поляризационных кривых, полученных в присутствии йодид- и бромид-ионов, наблюдается снижение волны анодного растворения металла и появление плато, которое напоминают предельный ток. Высота плато снижается по мере повышения концентрации галогенид-ионов. Такое влияние галогенид-ионов на форму поляризационной кривой может быть интерпретировано с позиций диффузионной кинетики. Действительно, образованный слой оксидо-галогенидного полимера играет роль диффузионного барьера, который затрудняет массоперенос и, соответственно, снижает плотность анодного тока.

Выводы. Замедление процессов ионизации металлов подгруппы железа в растворах кислот после введения бромид- и йодид- ионов обусловлено формированием защитного слоя из неорганических полимеров, состоящих из атомов металла, кислорода и галогенида. Образующийся слой оксидо-галогенидного полимера имеет динамическую природу и выполняет роль диффузионного барьера, который затрудняет массоперенос и, соответственно, снижает плотность анодного тока и скорость коррозии. Закономерности формирования защитного слоя могут быть интерпретированы с использованием концепции Пирсона (принципа МЖКО). Его устойчивость в кислых средах повышается при переходе от хлорид- к йодид-ионам (к более мягким основаниям). Поэтому ингибирующее действие анионов повышается в ряду $Cl^- < Br^- < I^-$.

Поступила в редколлегию 15.04.09

УДК 621.762:669.2

Е.Э. ЧИГИРИНЕЦ, докт. техн. наук, **И.Г. РОСЛИК**, канд. техн. наук,
А.А. ВНУКОВ, НМетАУ, г. Днепропетровск

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА ЭЛЕКТРОЛИЗА И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ДОБАВОК В ЭЛЕКТРОЛИТ НА СВОЙСТВА И МОРФОЛОГИЮ ПОВЕРХНОСТИ ЧАСТИЦ МЕДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ

У роботі вивчений вплив щільності струму, циркуляції електроліту, а також функціональних добавок в електроліт для одержання мідного електролітичного порошку на вихід по струму й насипній щільності мідного порошку. Із застосуванням методу повного факторного експерименту встановлено, що найбільш значимим фактором серед параметрів електролізу є швидкість циркуляції електроліту. Функціональною добавкою, що робить найбільший вплив на досліджувані параметри є бензотриазол (БТА).

The influence of current density, electrolyte circulations and functional additives in electrolyte for reception of copper electrolytic powder on output on current and bulk density of copper powder has been studied. With using the method of the full factorial experiment is installed by that the most significant factor amongst parameter of the electrolysis is a velocity to circulations of the electrolyte. The functional additive, rendering most influence upon under investigation parameters is an benzothreeazol (BTA).